

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 972**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25D 11/34 (2006.01)

C25B 3/04 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2013 PCT/US2013/056457**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14032000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013 E 13830513 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2888775**

54 Título: **Reducción de dióxido de carbono en productos con un electrodo de óxido de indio**

30 Prioridad:

23.08.2012 US 201261692293 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.06.2018

73 Titular/es:

**TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY (50.0%)
Princeton University, P.O. Box 36
Princeton, NJ 08544-0086, US y
AVANTIUM KNOWLEDGE CENTRE B.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BOCARSLY, ANDREW B. y
DETWEILER, ZACHARY M.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 670 972 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reducción de dióxido de carbono en productos con un electrodo de óxido de indio

Campo

- 5 La presente invención se refiere a la reducción química en general y, más particularmente, a un procedimiento y sistema para la reducción electroquímica de dióxido de carbono en productos.

Antecedentes

- 10 La combustión de combustibles fósiles en actividades tales como la generación de electricidad, el transporte y la fabricación produce miles de millones de toneladas de dióxido de carbono al año. La investigación desde la década de 1970 indica que las crecientes concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera pueden ser responsables de la alteración del clima de la Tierra, el cambio del pH del océano y otros efectos potencialmente dañinos. Los países de todo el mundo, incluido Estados Unidos, están buscando formas de mitigar las emisiones de dióxido de carbono.

- 15 Un mecanismo para mitigar las emisiones es convertir el dióxido de carbono en materiales económicamente valiosos tales como combustibles y productos químicos industriales. Si el dióxido de carbono se convierte utilizando energía de fuentes renovables, será posible la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono y la conversión de energía renovable en una forma química que pueda almacenarse para un uso posterior. Las vías electroquímicas y fotoquímicas son medios para la conversión de dióxido de carbono.

- 20 El documento US2012/132538 describe un sistema para la producción electroquímica de butanol, que incluye una primera celda electroquímica que incluye un primer compartimento de celda, un ánodo posicionado dentro del primer compartimento de celda, un segundo compartimento de celda, un separador interpuesto entre el primer compartimento de celda y el un segundo compartimento de celda, un cátodo y un catalizador situado dentro del
- 25 segundo compartimento de celda, y una fuente de dióxido de carbono acoplada a dicho segundo compartimento de celda configurada para suministrar dióxido de carbono al cátodo para la reducción de dicho dióxido de carbono. El documento US2012/132538 describe además de paso que para las reducciones electroquímicas, el electrodo puede ser un electrodo conductor adecuado tal como indio.

- 30 Hori et al, en su artículo titulado "Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media", publicado en *Electrochimica Acta*, volumen 39, no. 11-12, 1 de agosto de 1994, páginas 1833-1839, describen la reducción electroquímica de CO₂ en electrodos metálicos de alta pureza. Uno de los metales mencionados fue indio.

- 35 S. Kapusta et al., en su artículo titulado "The Electroreduction of Carbon Dioxide and Formic Acid on Tin and Indium Electrode", publicado en el *Journal of the Electrochemical Society*, Volumen 130, no. 3, 1 de enero de 1983, páginas 607-613, describe la reducción electroquímica del dióxido de carbono en soluciones acuosas sobre electrodos de estaño e indio.

- 40 Chen et al., en su artículo titulado "Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts", publicado en *Journal of the American Chemical Society*, volumen 134, No. 4, 9 de enero de 2012, páginas 1986-1989, describe la reducción de CO₂ sobre estaño y óxido de estaño.

Compendio

La presente descripción se refiere a un procedimiento para la reducción electroquímica de dióxido de carbono, que comprende

- 45 (A) introducir un anolito en un primer compartimento de una celda electroquímica, incluyendo el primer compartimento un ánodo;
- (B) introducir un catolito y dióxido de carbono en un segundo compartimento de la celda electroquímica;
- (C) oxidar un cátodo de indio para producir un cátodo de indio oxidado; donde oxidar el cátodo de indio incluye:
- introducir el cátodo de indio en una solución de hidróxido; y
- 50 oxidar electroquímicamente del cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado;
- (D) introducir el cátodo de indio oxidado en el segundo compartimento; y
- (E) aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de indio oxidado, suficiente para que el cátodo de indio oxidado reduzca el dióxido de carbono a un producto reducido.

Además, la presente descripción se refiere a un sistema para la reducción electroquímica de dióxido de carbono, que comprende:

- una celda electroquímica que incluye
 - un primer compartimento de celda;
 - 5 un ánodo posicionado dentro del primer compartimento de celda;
 - un segundo compartimento de celda;
 - un separador interpuesto entre el primer compartimento de celda y el segundo compartimento de celda, conteniendo el segundo compartimento de celda un electrolito; y
 - un cátodo de indio anodizado posicionado dentro del segundo compartimento de celda; y
- 10 una fuente de energía acoplada operativamente al ánodo y el cátodo de indio anodizado, la fuente de energía configurada para aplicar un voltaje entre el ánodo y el cátodo de indio anodizado para reducir el dióxido de carbono en el cátodo de indio anodizado hasta al menos formiato.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones y dibujos adjuntos en los que:

- 15 La FIG. 1 es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización preferente de la presente invención;
- La FIG. 2A es un diagrama de flujo de un procedimiento ilustrativo para la reducción electroquímica de dióxido de carbono;
- 20 La FIG. 2B es un diagrama de flujo de otro procedimiento ilustrativo para la reducción electroquímica de dióxido de carbono;
- La FIG. 3A es un gráfico de corriente frente a potencial para un electrodo de indio en una atmósfera de argón y en una atmósfera de dióxido de carbono.
- 25 La FIG. 3B es un gráfico de corriente pico frente a la raíz cuadrada de velocidad de exploración para el sistema con el electrodo de indio de la FIG. 3A con la atmósfera de dióxido de carbono;
- La FIG. 3C es un gráfico de corriente pico frente a presión para el sistema con el electrodo de indio de la FIG. 3A con la correspondiente presión parcial de dióxido de carbono;
- La FIG. 4A es una imagen de micrografía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de un electrodo de indio anodizado;
- 30 La FIG. 4B es un gráfico de un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) del electrodo de indio anodizado de la FIG. 4A, que muestra recuentos de energías de enlace;
- La FIG. 4C es un gráfico de un análisis de espectro vibratorio del electrodo de indio anodizado de la FIG. 4A, que muestra el porcentaje de transmitancia frente al número de onda;
- 35 La FIG. 4D es un gráfico de un análisis de difracción de rayos X (XRD) del electrodo de indio anodizado de la FIG. 4A, que muestra la intensidad a difracción de ángulos;
- La FIG. 5 es un gráfico de la eficacia faradaica de varios electrodos de indio para electrólisis a granel a dos potenciales frente a SCE;
- La FIG. 6A es una imagen SEM de un electrodo de indio anodizado después de realizar la electrólisis a granel bajo una atmósfera de dióxido de carbono;
- 40 La FIG. 6B es un análisis XPS del electrodo de indio anodizado de la FIG. 6A, que muestra recuentos a energías de enlace;
- La FIG. 6C es un gráfico de un análisis de espectro vibratorio del electrodo de indio anodizado de la FIG. 6A, que muestra el porcentaje de transmitancia frente al número de onda; y
- la FIG. 7 es un gráfico de la densidad de corriente en potenciales frente a SCE.

45 Descripción detallada

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, se proporciona un sistema electrocatalítico que generalmente permite que el dióxido de carbono se convierta en especies reducidas en una solución acuosa. Algunas realizaciones se refieren generalmente a la conversión de dióxido de carbono en productos orgánicos reducidos, tales como formiato. Se ha encontrado una conversión eficiente de dióxido de carbono con sobrepotenciales de baja reacción.

Algunas realizaciones de la presente invención se refieren por lo tanto a procedimientos ambientalmente beneficiosos para reducir el dióxido de carbono. Los procedimientos generalmente incluyen la reducción electroquímica del dióxido de carbono en una celda electroquímica dividida acuosa soportada por electrolito que incluye un ánodo (por ejemplo, un contra electrodo conductor inerte) en un compartimento de celda y un cátodo conductor en otro compartimento de celda. Un electrodo de indio anodizado puede proporcionar una función electrocatalítica para producir un producto reducido.

El uso de procesos para convertir dióxido de carbono en productos orgánicos y/o inorgánicos reducidos de acuerdo con algunas realizaciones de la invención generalmente tiene el potencial de conducir a una reducción significativa del dióxido de carbono, un importante gas de efecto invernadero, en la atmósfera y, por lo tanto, a la mitigación del calentamiento global. Además, algunas realizaciones pueden producir ventajosamente formiato y productos relacionados sin agregar reactivos adicionales, tales como una fuente de hidrógeno, y sin emplear catalizadores adicionales.

Antes de que se explique en detalle cualquier realización de la invención, debe entenderse que las realizaciones pueden no estar limitadas en su aplicación según los detalles de la estructura o la función tal como se establece en las siguientes descripciones o se ilustra en las figuras de el dibujo. Diferentes realizaciones pueden ser capaces de ser practicadas o llevadas a cabo de varias maneras. Además, debe entenderse que la fraseología y la terminología utilizadas en este documento son para el propósito de la descripción y no deben considerarse como limitantes. El uso de términos tales como "que incluye", "que comprende" o "que tiene" y variaciones de los mismos en la presente memoria generalmente pretenden abarcar el artículo enumerado a continuación y sus equivalentes, así como artículos adicionales. Además, a menos que se indique lo contrario, los términos técnicos se pueden usar según el uso convencional.

En la siguiente descripción de procedimientos y sistemas, las etapas del proceso pueden llevarse a cabo en un intervalo de valores, donde los intervalos numéricos enumerados incluyen generalmente todos los valores desde el valor inferior al valor superior (por ejemplo, se consideran expresamente establecidas todas las combinaciones posibles de valores numéricos) entre (e incluyendo) el valor más bajo y el valor más alto enumerado). Por ejemplo, si se establece un intervalo de concentración o intervalo de efectos beneficiosos como 1% a 50%, se pretende que valores tales como 2% a 40%, 10% a 30%, o 1% a 3%, etc., estén expresamente enumerados. Lo anterior puede ser un ejemplo simple de lo que se pretende específicamente.

Un uso de la reducción electroquímica de dióxido de carbono, adaptado con electrodos particulares, puede producir formiato y estar relacionado con una eficacia faradaica relativamente alta, tal como aproximarse al 70% a un potencial eléctrico de aproximadamente -1,6 voltios (V) con respecto a un electrodo saturado de calomelanos (SCE).

La reducción del dióxido de carbono puede lograrse adecuadamente de forma eficiente en un electroquímico dividido en el que (i) un compartimento contiene un ánodo que es un contraelectrodo inerte y (ii) otro compartimento contiene un electrodo de cátodo en funcionamiento. Los compartimentos pueden estar separados por una frita de vidrio porosa u otro puente conductor de iones. Ambos compartimentos generalmente contienen una solución acuosa de un electrolito. El gas de dióxido de carbono se puede hacer burbujear continuamente a través de la solución de electrolito catódico para saturar la solución, se puede proporcionar mediante la adición de electrolito nuevo que contiene dióxido de carbono, o se puede suministrar a la celda electrolítica de forma discontinua o periódica.

Ventajosamente, el dióxido de carbono puede obtenerse a partir de cualquier fuente (por ejemplo, una corriente de escape de energía de combustión de combustibles fósiles o plantas industriales, de pozos de gas natural o geotérmicos o de la propia atmósfera). Más adecuadamente, el dióxido de carbono puede obtenerse a partir de fuentes puntuales concentradas de generación antes de ser liberado a la atmósfera. Por ejemplo, las fuentes de alta concentración de dióxido de carbono pueden con frecuencia producir gas natural de la compañía en cantidades de 5% a 50%, y pueden existir en gases de combustión de plantas de energía de quema de combustibles fósiles (por ejemplo, carbón, gas natural, aceite, etc.). El dióxido de carbono casi puro puede salir de las fábricas de cemento y en los fermentadores utilizados para la fermentación industrial del etanol. Ciertos vapores geotérmicos también pueden contener cantidades significativas de dióxido de carbono. Las emisiones de dióxido de carbono de diversas industrias, incluidos los pozos geotérmicos, pueden ser capturadas en el sitio. Se conoce la separación del dióxido de carbono de tales escapes. Por lo tanto, la captura y el uso de dióxido de carbono atmosférico existente de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, generalmente permiten que el dióxido de carbono sea una fuente de carbono renovable y esencialmente ilimitada.

Con referencia a la FIG. 1, se muestra un diagrama de bloques de un sistema 100 de acuerdo con una realización de la presente invención. El sistema 100 puede utilizarse para la reducción electroquímica de dióxido de carbono para generar productos orgánicos reducidos, preferiblemente formiato. El sistema (o aparato) 100 generalmente

comprende una celda (o recipiente) 102, una fuente de líquido 104 (preferiblemente una fuente de agua, pero puede incluir una fuente de disolvente orgánico), una fuente de energía 106, una fuente de gas 108 (una fuente de dióxido de carbono), un extractor de producto 110 y un extractor de oxígeno 112. Una mezcla de productos o producto puede salir del extractor de producto 110 después de la extracción. Un gas de salida que contiene oxígeno puede salir del extractor de oxígeno 112 después de la extracción.

La celda 102 puede implementarse como una celda dividida, preferiblemente una celda electroquímica dividida. La celda 102 es generalmente operativa para reducir el dióxido de carbono (CO₂) en productos o productos intermedios del producto. En implementaciones particulares, la celda 102 es operativa para reducir el dióxido de carbono a formiato. La reducción generalmente tiene lugar introduciendo (por ejemplo, haciendo burbujear) dióxido de carbono en una solución de electrolito en la celda 102. Un cátodo 120 en la celda 102 puede reducir el dióxido de carbono en un producto o una mezcla de productos.

La celda 102 generalmente comprende dos o más compartimentos (o cámaras) 114a-114b, un separador (o membrana) 116, un ánodo 118 y un cátodo 120. El ánodo 118 puede estar dispuesto en un compartimento dado (por ejemplo, 114a). El cátodo 120 puede estar dispuesto en otro compartimento (por ejemplo, 114b) en un lado opuesto del separador 116 como el ánodo 118.

En implementaciones particulares, el cátodo 120 incluye materiales adecuados para la reducción de dióxido de carbono que incluye indio, y en particular, óxidos de indio o indio anodizado. El cátodo 120 puede prepararse de manera que se introduzca deliberadamente una capa de óxido de indio en el cátodo 120. Una solución de electrolito 122 (por ejemplo, anolito o catolito 122) puede llenar ambos compartimentos 114a-114b. La solución acuosa 122 preferiblemente incluye agua como un disolvente y sales solubles en agua para proporcionar diversos cationes y aniones en solución, sin embargo también se puede utilizar un disolvente orgánico. En ciertas implementaciones, el disolvente orgánico está presente en una solución acuosa, mientras que en otras implementaciones, el disolvente orgánico está presente en una solución no acuosa. El electrolito 122 puede incluir uno o más de Na₂SO₄, KCl, NaNO₃, NaCl, NaF, NaClO₄, KClO₄, K₂SiO₃, CaCl₂, un catión de guanidinio, un ion H⁺, un catión de metal alcalino, un catión de amonio, un catión de alquilamonio, un ion haluro, una alquilamina, un borato, un carbonato, un derivado de guanidinio, un nitrito, un nitrato, un fosfato, un polifosfato, un perclorato, un silicato, un sulfato y una sal de tetraalquilamonio. En implementaciones particulares, el electrolito 122 incluye sulfato de potasio.

Como se describe aquí, el cátodo 120 puede incluir un óxido de indio o indio anodizado, donde el óxido de indio (por ejemplo, una capa del mismo) se implementa intencionalmente en el cátodo 120. La reducción electroquímica del dióxido de carbono en un electrodo de indio puede generar formiato con una eficacia faradaica relativamente alta, sin embargo, tales procesos generalmente requieren un sobrepotencial relativamente alto, con una estabilidad de electrodo pobre. Con potenciales de cátodo moderados, la eficacia faradaica para la producción de formiato en electrodos de metal de indio puede mejorarse cuando se forma electrolíticamente una capa de óxido en el electrodo de indio. Estas películas de óxido de indio pueden mejorar la estabilidad de la reducción de dióxido de carbono en comparación con la del metal de indio sin la capa de óxido. La capa de óxido se forma introduciendo un electrodo de indio en una solución de hidróxido, tal como una solución de hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de potasio, en un sistema electroquímico. El electrodo de indio puede anodizarse mediante la aplicación de un potencial al sistema electroquímico. Se contempla que el sistema electroquímico utilizado para anodizar el electrodo de indio puede ser el sistema 100, puede ser un sistema separado, o puede ser una combinación del sistema 100 y otro sistema electroquímico. En una implementación particular, el electrodo de indio se anodiza en una solución acuosa de hidróxido de potasio a +3 V frente a SCE hasta que la superficie del metal se altera visiblemente por la formación de óxido de indio (que puede proporcionar una coloración negra al electrodo).

La fuente de líquido 104 incluye preferiblemente una fuente de agua, de modo que la fuente de líquido 104 puede proporcionar agua pura a la celda 102. La fuente de líquido 104 puede proporcionar otros fluidos a la celda 102, incluyendo un disolvente orgánico, tal como metanol, acetonitrilo y dimetil furano. La fuente de líquido 104 también puede proporcionar una mezcla de un disolvente orgánico y agua a la celda 102.

La fuente de energía 106 puede incluir una fuente de voltaje variable. La fuente de energía 106 puede ser operativa para generar un potencial eléctrico entre el ánodo 118 y el cátodo 120. El potencial eléctrico puede ser un voltaje de corriente continua. En realizaciones preferentes, el potencial eléctrico aplicado generalmente está entre aproximadamente -1,0V frente a SCE y aproximadamente -4V frente a SCE, preferiblemente de aproximadamente -1,3V frente a SCE a aproximadamente -3V frente a SCE, y más preferiblemente de aproximadamente -1,4V frente a SCE a aproximadamente -2,0V frente a SCE.

La fuente de gas 108 incluye una fuente de dióxido de carbono, de manera que la fuente de gas 108 puede proporcionar dióxido de carbono a la celda 102. En algunas realizaciones, el dióxido de carbono se hace burbujear directamente en el compartimento 114b que contiene el cátodo 120. Por ejemplo, el compartimento 114b puede incluir una entrada de dióxido de carbono, tal como un puerto 124a configurado para acoplarse entre la fuente de dióxido de carbono y el cátodo 120.

El extractor de producto 110 puede incluir un producto orgánico y/o un extractor de producto inorgánico. El extractor de producto 110 generalmente facilita la extracción de uno o más productos (por ejemplo, formiato) del electrolito

122. La extracción puede ocurrir a través de uno o más de un sorbente sólido, sorbente sólido asistido por dióxido de carbono, extracción líquido-líquido, nanofiltración y electrodiálisis. Los productos extraídos se pueden presentar a través de un puerto 124b del sistema 100 para almacenamiento, consumo y/o procesamiento posterior por otros dispositivos y/o procesos. Por ejemplo, en implementaciones particulares, el formiato se elimina continuamente de la
- 5 celda 102, donde la celda 102 opera de manera continua, tal como a través de un reactor de paso único de flujo continuo donde el catolito fresco y el dióxido de carbono se alimentan continuamente como la entrada, y la salida del reactor se remueve continuamente. En otras implementaciones preferentes, el formiato es removido continuamente del catolito 122 a través de uno o más de adsorción con un sorbente sólido, extracción líquido-líquido y electrodiálisis. También se contempla el procesamiento por lotes y/o la eliminación intermitente del producto.
- 10 El extractor de oxígeno 112 de la FIG. 1 es generalmente operativo para extraer subproductos de oxígeno (por ejemplo, O₂) creados por la reducción del dióxido de carbono y/o la oxidación del agua. En realizaciones preferentes, el extractor de oxígeno 112 es un tanque desacoplante/evaporador. El oxígeno extraído se puede presentar a través de un puerto 126 del sistema 100 para almacenamiento y/o consumo posterior por otros dispositivos y/o procesos. Los productos químicos desprendidos por cloro y/o oxidativamente también pueden ser subproductos en algunas
- 15 configuraciones, tal como en una realización de procesos diferentes al desprendimiento de oxígeno que se produce en el ánodo 118. Tales procesos pueden incluir desprendimiento de cloro, oxidación de compuestos orgánicos generando otros productos vendibles, limpieza de aguas residuales y corrosión de un ánodo de sacrificio. Cualquier otro exceso de gases (por ejemplo, hidrógeno) creado por la reducción del dióxido de carbono y agua puede ser ventilado desde la celda 102 a través de un puerto 128.
- 20 Con referencia a la FIG. 2A, se muestra un diagrama de flujo de un procedimiento ilustrativo 200 para la reducción electroquímica de dióxido de carbono. El procedimiento (o proceso) 200 generalmente comprende una etapa (o bloque) 202, una etapa (o bloque) 204, una etapa (o bloque) 206, una etapa (o bloque) 208 y una etapa (o bloque) 210. El procedimiento 200 puede implementarse usando el sistema 100.
- La etapa 202 puede introducir un anolito en un primer compartimiento de una celda electroquímica. El primer
- 25 compartimiento de la celda electroquímica puede incluir un ánodo. La etapa 204 puede introducir un catolito y dióxido de carbono en un segundo compartimiento de la celda electroquímica. La etapa 206 puede oxidar un cátodo de indio para producir un cátodo de indio oxidado. La etapa 208 puede introducir el cátodo de indio oxidado en el segundo compartimiento. La etapa 210 puede aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de indio oxidado suficiente para que el cátodo de indio oxidado reduzca el dióxido de carbono a un producto reducido.
- 30 Se contempla que la etapa 206 puede incluir introducir el cátodo de indio en una solución de hidróxido y oxidar electroquímicamente el cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado. En implementaciones particulares, la solución de hidróxido incluye un hidróxido de metal alcalino, particularmente hidróxido de potasio. La oxidación electroquímica del cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado puede implicar la aplicación de un potencial de aproximadamente +3V frente a SCE al cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado.
- 35 Con referencia a la FIG. 2B, se muestra un diagrama de flujo de otro procedimiento ilustrativo 212 para la reducción electroquímica de dióxido de carbono. El procedimiento (o proceso) 212 generalmente comprende una etapa (o bloque) 214, una etapa (o bloque) 216, y una etapa (o bloque) 218. El procedimiento 212 puede implementarse usando el sistema 100.
- La etapa 214 puede introducir un anolito en un primer compartimiento de una celda electroquímica. El primer
- 40 compartimiento de la celda electroquímica puede incluir un ánodo. La etapa 216 puede introducir un catolito y dióxido de carbono en un segundo compartimiento de la celda electroquímica. El segundo compartimiento de la celda electroquímica puede incluir un cátodo de indio anodizado. La etapa 218 puede aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de indio anodizado suficiente para que el cátodo de indio anodizado reduzca el dióxido de carbono al menos formiato.
- 45 Se contempla que el procedimiento 212 puede incluir además la introducción de un cátodo de indio a una solución de hidróxido y la oxidación electroquímica del cátodo de indio para producir el cátodo de indio anodizado.
- La reducción electroquímica/fotoelectroquímica efectiva del dióxido de carbono descrito aquí puede proporcionar nuevos procedimientos para producir metanol y otros productos relacionados de una manera mejorada, eficiente y
- 50 beneficiosa para el medioambiente, al tiempo que mitiga el cambio climático provocado por el dióxido de carbono (por ejemplo, calentamiento global).
- Además, el producto de metanol de reducción de dióxido de carbono puede usarse ventajosamente como (1) un medio de almacenamiento de energía conveniente, que permite un almacenamiento y manipulación conveniente y seguro, (2) un combustible fácilmente transportado y dispensado, incluso para celdas de combustible de metanol y
- 55 (3) una carga de alimentación para hidrocarburos sintéticos y productos correspondientes actualmente obtenidos a partir de recursos de petróleo y gas, incluidos polímeros, biopolímeros e incluso proteínas, que pueden utilizarse para la alimentación animal o el consumo humano. Es importante destacar que el uso de metanol como material de almacenamiento y transporte de energía generalmente elimina muchas dificultades del uso de hidrógeno para tales fines. La seguridad y versatilidad del metanol generalmente hace que la reducción descrita de dióxido de carbono

sea más deseable.

Algunas realizaciones de la presente invención pueden explicarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse a modo de limitación del alcance de la invención.

Ejemplo 1: Experimento Comparativo

- 5 La voltametría cíclica y la electrólisis a granel se realizaron en soluciones de K_2SO_4 0,5 M a un pH de 4,80 en atmósfera de CO_2 y en atmósfera de Ar. Todos los potenciales se referenciaron al electrodo saturado de calomelanos (SCE). Las celdas estándar de tres electrodos utilizan un contraelectrodo de malla de platino. Se realizaron electrolisis a granel en una celda de tipo H para evitar que los productos se oxidaran nuevamente en el ánodo de platino. Se usaron potenciostatos CHI 760/1100 para la voltametría cíclica y se usaron potenciostatos PAR 173 con coulómetros del convertidor de corriente a voltaje PAR 174A y 379 para la electrólisis en masa.

- 10 Los electrodos de indio se fabricaron martillando una granalla de indio (99,9% de Alfa Aesar) generando electrodos planos de 1cm^2 . Para experimentos sin óxido, los electrodos se grabaron en HCl 6M durante varios minutos para eliminar el óxido nativo. Para preparar los electrodos con exceso de óxido, se anodizó indio en solución acuosa de KOH 1 M a +3V frente a SCE hasta que la superficie del metal era visiblemente negra (aproximadamente 30 segundos). Los productos de electrólisis se analizaron usando un Bruker 500 MHz RMN con un detector de criosonda. Una subrutina de supresión de agua permitió la detección directa de productos en el electrolito a nivel micromolar. El dioxano se usó como patrón interno.

- 15 Se realizó un análisis de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) usando un VG Scientific Mk II ESCALab con un ánodo de sal de magnesio y un analizador de electrones HSA ajustado a una energía de paso de 20 eV. Los cambios se calibraron al pico $4f_{7/2}$ Au a 84.00 eV de la lámina de oro unida a la muestra. Se realizaron escaneos de alta resolución utilizando un Specs XPS con un ánodo de sal de aluminio monocromado y un analizador de electrones Phobus HSA con una energía de paso de 20 eV. Los espectros XPS se interpretaron utilizando el software de ajuste de pico CasaXPS.

- 20 Se recogieron espectros infrarrojos de reflectancia total atenuada (ATR-IR) a una resolución de 4 cm^{-1} usando un Nicolet 6700 FT-IR con detector MCT, y un cristal ATR de diamante. Los espectros se tomaron en un ángulo de incidencia de 45° y se ajustaron usando el procedimiento de corrección de ATR incluido con el software Omnic.

Se empleó un Quanta 200 FEG ESEM para obtener micrografías electrónicas y se obtuvieron difractogramas de XRD de ángulo de incidencia rasante con un difractor de rayos X Bruker D8.

Resultados

- 30 Se empleó voltametría cíclica para determinar la actividad de CO_2 en la superficie del electrodo de indio. La FIG. 3A es un gráfico de corriente frente a potencial para un electrodo de indio en una atmósfera de argón y en una atmósfera de dióxido de carbono. La FIG. 3A comunica el comportamiento redox en el electrodo de indio, donde la curva 302 muestra el comienzo de reducción de CO_2 a alrededor de 1,2V frente a SCE (referencia SCE empleada para todos los datos presentados) y una corriente máxima 304 de alrededor de -1,9V a 100mV/s . La curva 306 muestra datos en los que el electrodo de indio se explora en el mismo intervalo potencial bajo una atmósfera de Ar, donde los datos son consistentes con la asignación de ondas en la curva 302 a la reducción de CO_2 . Bajo una atmósfera Ar, una corriente reductiva grande comienza a $\sim 2,0\text{V}$. Después de escanear esta región de corriente catódica, los escaneos de seguimiento producen un elemento redox que crece alrededor de -1,15V. Este comportamiento indicó una presencia de una capa de óxido de bloqueo en la superficie del indio que persiste hasta
- 35 $\sim 2,0\text{V}$, un potencial que es significativamente negativo de los potenciales estándar redox informados de los óxidos de indio ($E_{In(OH)_3}^0 = -1,23\text{V}$ para $E_{In_2O_3}^0 = -1,27\text{V}$). (Manual de CRC). Tales capas de óxido metaestables pueden aparecer en otras superficies metálicas en potenciales altamente reductores. Los datos XPS se tomaron como una función del potencial del electrodo, primero manteniendo el electrodo a un potencial negativo específico durante 2 minutos y luego retirando inmediatamente el electrodo de la celda, secando bajo un flujo de nitrógeno y obteniendo
- 40 espectros XPS que mostraban que el óxido estaba presente (energía de enlace, 444,8 eV) en la superficie del electrodo hasta que se aplicó un potencial de $\sim 2,2\text{V}$ al electrodo. En una atmósfera de CO_2 , el análisis XPS indicó que el óxido de superficie no se redujo, lo que sugiere que el CO_2 estabiliza estos óxidos y atestigua la presencia de una interacción de CO_2 y óxido de superficie. La FIG. 3B es un gráfico de corriente pico frente a la raíz cuadrada de velocidad de exploración para el sistema con el electrodo de indio de la FIG. 3A con la atmósfera de dióxido de carbono. Con respecto a la FIG. 3B, una dependencia de la velocidad de exploración tomada bajo 1 atm (0.1 MegaPascal) de CO_2 produjo una dependencia lineal de corriente máxima, i_p , con la raíz cuadrada de la velocidad de exploración, lo que indica que un proceso limitado de difusión está asociado con la onda catódica observada en la curva 302 de la Figura 3A. Se observó que el pico 304 en la Figura 3A asociado con la reducción de CO_2 aumentaba linealmente con una presión de CO_2 de hasta 250 psi (1,7 Mega Pascal), la presión más alta utilizada,
- 45 como se proporciona en la FIG. 3C. La dependencia de primer orden de la presión de CO_2 de corriente máxima respalda aún más la asignación de la corriente observada a la reducción de CO_2 .

La electrólisis a granel a -1,4 V en una celda de dos compartimentos, seguido por análisis de RMN demostró que el producto de reducción de CO_2 era formiato, indicando un proceso de 2 electrones y 1 protón. Se encontró que los

electrodos que contenían un óxido nativo alcanzaban una corriente límite (a -1,4 V) de 0,25 mA/cm², mientras que los electrodos grabados con ácido alcanzaban una corriente límite de 0,35 mA/cm². Una eficiencia faradaica determinada inicialmente del 4% para la superficie revestida de óxido nativo, superó a los electrodos grabados, que produjeron un 2% de eficacia faradaica, al pasar 3C de carga. Por lo tanto, aunque cinéticamente limitada con respecto a la velocidad de transferencia de carga, se demuestra experimentalmente que la superficie revestida de óxido es más efectiva para convertir CO₂ en formiato que la superficie de indio grabado. Este resultado sugirió que la interfaz de óxido de indio podría ser electrocatalítica para la reducción de CO₂. Para probar este concepto, se produjo intencionadamente un óxido superficial en la superficie del electrodo.

El crecimiento de una capa de óxido se realizó en disolución de KOH 1M a +3V. A este potencial, se forma una capa negra en la superficie del electrodo en aproximadamente 30 segundos. La Figura 4A muestra una imagen SEM de la superficie del electrodo de indio ennegrecido y crecido. La superficie muestra grandes rasgos y generalmente es áspera. Los datos XPS proporcionados en la FIG. 4B muestran que la interfaz de óxido crecido contiene iones con una energía de unión de 444,8 eV (que concuerda con la energía de unión de la especie In (III) observada en una muestra auténtica de In₂O₃), así como indio con una energía de unión de 443,8 eV (correspondiente a In⁰). El espectro de vibración de la superficie de indio anodizado, proporcionado en la Figura 4C, muestra picos a 615, 570 y 540 cm⁻¹, lo que está de acuerdo con los espectros estándar de In₂O₃ (SDBS). Los resultados de XRD, proporcionados en la FIG. 4D, muestran picos a 30,6, 51,0 y 60,7 grados, que indican la presencia de óxido de indio (III) en la superficie ennegrecida además de picos característicos del metal de indio a 32,9, 36,3, 39,1, 54,3, 56,5, 63,1, 66,9 y 69,0 grados. La electrólisis a granel a -1,4 V usando el indio ennegrecido produce un 11 ± 1% de eficacia faradaica para la producción de formiato; un aumento dramático a partir del uso de indio grabado o nativo.

Las electrólisis análogas como aquellas descritas anteriormente con referencia a las Figs. 4B-4D se realizaron a -1,6 V frente a SCE. Los resultados de las electrólisis a -1,6 frente a SCE y -1,4 frente a SCE se proporcionan en la FIG. 5, donde se ha demostrado experimentalmente que el electrodo de indio anodizado (FIG. 4A) es más eficiente para reducir el CO₂ en formiato que un electrodo de indio grabado con ácido a -1,4 V frente a SCE y -1,6 V frente a SCE. La corriente de reducción de electrólisis a granel de CO₂ usando electrodos de indio ennegrecido (oxidado) fue inicialmente muy alta (20mA/cm²), pero se redujo en aproximadamente 30 segundos a densidades de corriente ligeramente menores que las densidades de corriente promedio en electrodos grabados, 2mA/cm² y 3mA/cm², respectivamente, a -1.6V frente a SCE. Esto se atribuye a la reducción inicial de óxido de indio en la superficie. Después de esta reducción del electrodo, la corriente se estabilizó y permaneció constante durante los marcos de tiempo observados (2 a 20 horas). Después de alcanzar una corriente estable, el indio anodizado, una imagen SEM (proporcionada en la Figura 6A) mostró que la superficie del electrodo está cubierta con nanopartículas, que oscilan entre 20 nm y 100 nm de diámetro. El análisis EDX muestra que estas nanopartículas poseen una proporción más alta de oxígeno e indio que la superficie lisa debajo. Los datos de XPS (proporcionados en la Figura 6B) revelan que el pico de indio oxidado a 444,8 eV disminuye en relación con el pico de metal de indio a 443,8 eV. El espectro ATR-IR de un electrodo de indio anodizado, seco y usado (Figura 6C) muestra la presencia de un grupo hidroxilo a 3392 cm⁻¹ y picos a 1367, 1128, 593 y 505 cm⁻¹, que está en de acuerdo con los espectros de la literatura para In(OH)₃ (SDBS). También hay un pico no asignado a 1590 cm⁻¹ que podría atribuirse al estiramiento de carbonilo de un grupo carbonilo unido a un metal.

La respuesta voltamétrica del electrodo de indio anodizado se comparó directamente con la de una superficie de indio grabada con ácido. El electrodo de indio se grabó con HCl y el voltamograma resultante se proporciona en la FIG. 7 correspondiente a la curva 702. El mismo electrodo fue anodizado a + 3V en KOH antes de electrolizarse a -1.4V en K₂SO₄ en atmósfera de CO₂ durante 2 minutos, asegurando una corriente de reducción constante. La FIG. 7 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo tratado correspondiente a la curva 704, que demuestra experimentalmente la mejora de la eficacia. En el electrodo anodizado, el inicio de la reducción de CO₂ es más positivo, se aumenta la corriente máxima para la reducción de CO₂ y se suprime la cola atribuida a la reducción del disolvente. Además, la formación de H₂ se suprime en el electrodo activamente oxidado. Se observó que a medida que aumenta el grosor de la capa de óxido, ya no hay una mejora de la eficiencia faradaica. Como una cuestión práctica, a medida que las capas se vuelven más gruesas, es más probable que la capa superficial anodizada se desprenda en lugar de reducirse a la interfaz de producción de formiato más eficiente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reducción electroquímica de dióxido de carbono, que comprende:
- (A) introducir un anolito en un primer compartimiento de una celda electroquímica, incluyendo el primer compartimiento un ánodo;
 - 5 (B) introducir un catolito y dióxido de carbono en un segundo compartimiento de la celda electroquímica;
 - (C) oxidar un cátodo de indio para producir un cátodo de indio oxidado; en el que la oxidación del cátodo de indio incluye:
 - introducir el cátodo de indio en una solución de hidróxido; y
 - oxidar electroquímicamente el cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado;
 - 10 (D) introducir el cátodo de indio oxidado en el segundo compartimiento; y
 - (E) aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de indio oxidado suficiente para que el cátodo de indio oxidado reduzca el dióxido de carbono a un producto reducido.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la oxidación electroquímica del cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado incluye:
- 15 aplicar un potencial de + 3V frente a SCE al cátodo de indio para producir el cátodo de indio oxidado.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de indio oxidado, suficiente para que el cátodo de indio oxidado reduzca el dióxido de carbono a un producto reducido, incluye:
- 20 aplicar un potencial eléctrico de -1,4 V frente a SCE a -1,6 V frente a SCE entre el ánodo y el cátodo de indio oxidado, suficiente para que el cátodo de indio oxidado reduzca el dióxido de carbono a un producto reducido.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el cátodo de indio oxidado es un cátodo de indio anodizado; y en el que el producto reducido es al menos formiato.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la introducción de un cátodo de indio en una solución de hidróxido incluye:
- introducir el cátodo de indio en una solución de hidróxido en el segundo compartimiento de la celda
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que la solución de hidróxido incluye un hidróxido de metal alcalino.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de potasio.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la oxidación electroquímica del cátodo de indio para producir el cátodo de indio anodizado incluye:
- aplicar un potencial de + 3V frente a SCE al cátodo de indio para producir el cátodo de indio anodizado.
9. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de indio anodizado suficiente para que el cátodo de indio anodizado reduzca el dióxido de carbono a al menos formiato incluye:
- 40 aplicar un potencial eléctrico de -1,4V frente a SCE a -1,6V frente a SCE entre el ánodo y el cátodo de indio anodizado suficiente para que el cátodo de indio anodizado reduzca el dióxido de carbono a al menos formiato.
- 45
10. Un sistema de reducción electroquímica de dióxido de carbono, que comprende:
- una celda electroquímica que incluye:
 - un primer compartimiento de celda;
 - un ánodo posicionado dentro del primer compartimiento de celda;

un segundo compartimiento de celda;

un separador interpuesto entre el primer compartimiento de celda y el segundo compartimiento de celda, conteniendo el segundo compartimiento de celda un electrolito; y

un cátodo de indio anodizado posicionado dentro del segundo compartimiento de celda; y

5 una fuente de energía operativamente acoplada con el ánodo y el cátodo de indio anodizado, estando la fuente de energía configurada para aplicar un voltaje entre el ánodo y el cátodo de indio anodizado para reducir el dióxido de carbono en el cátodo de indio anodizado a al menos formiato.

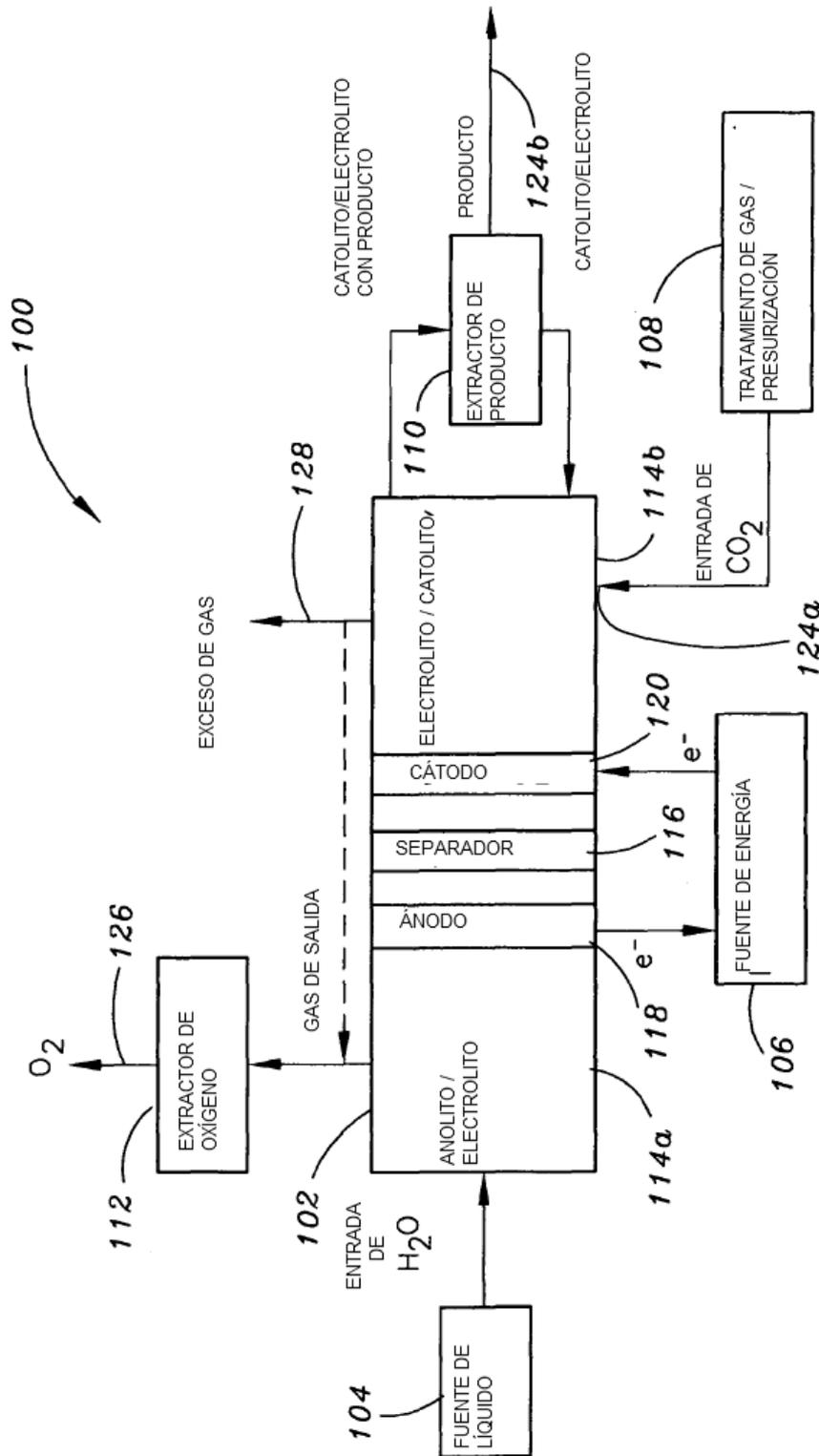


FIG. 1

200

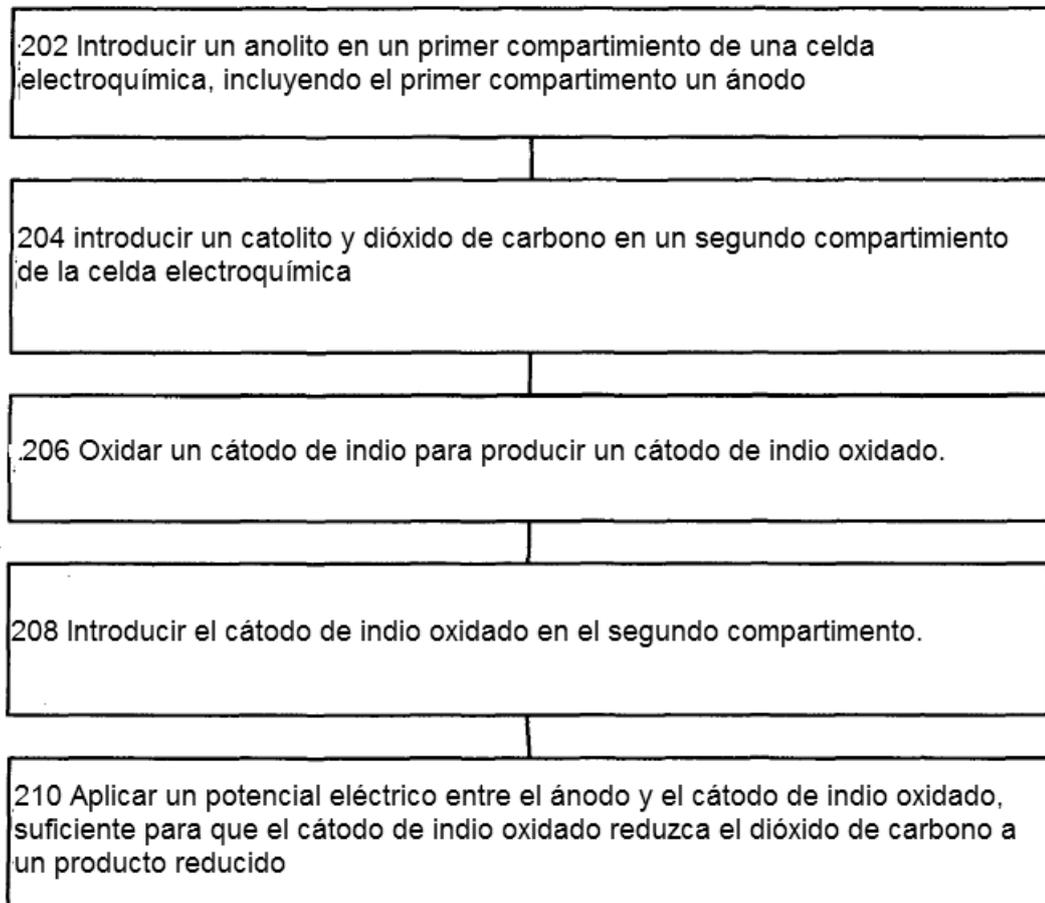


FIG. 2A

212

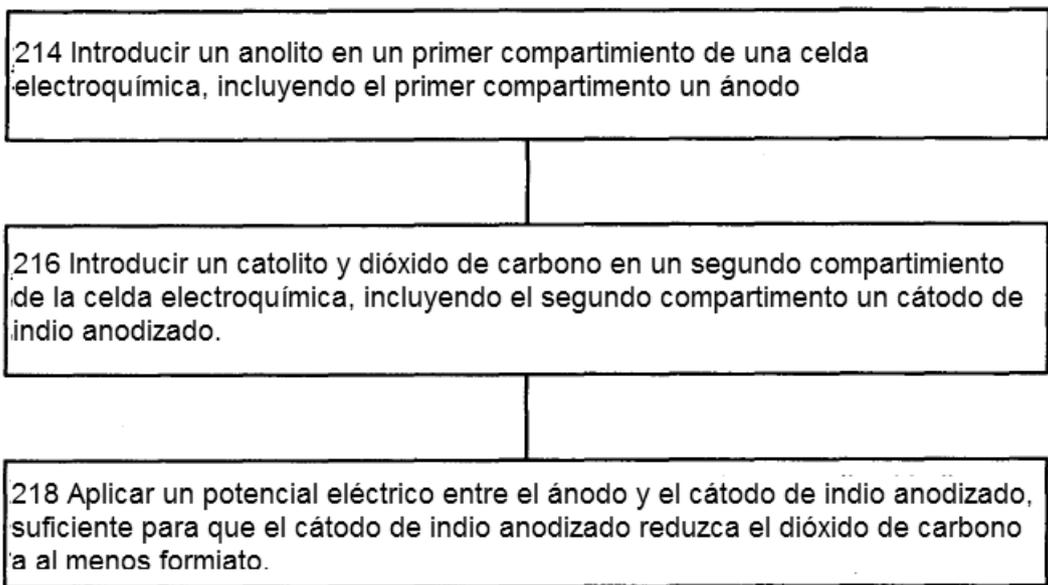


FIG. 2B

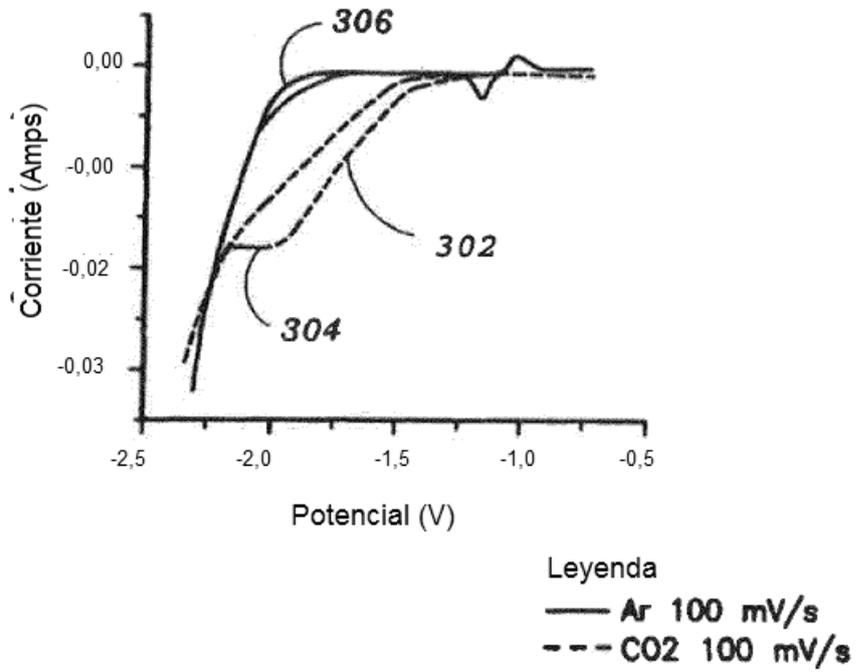


FIG. 3A

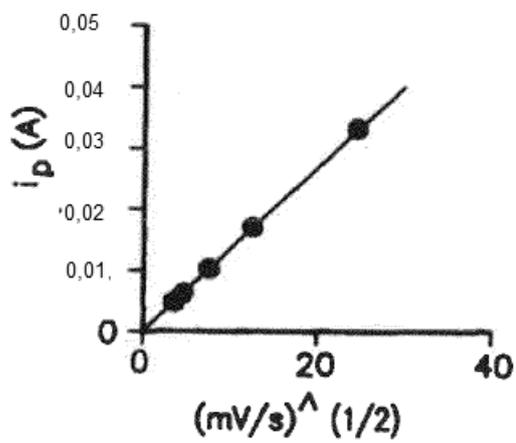


FIG. 3B

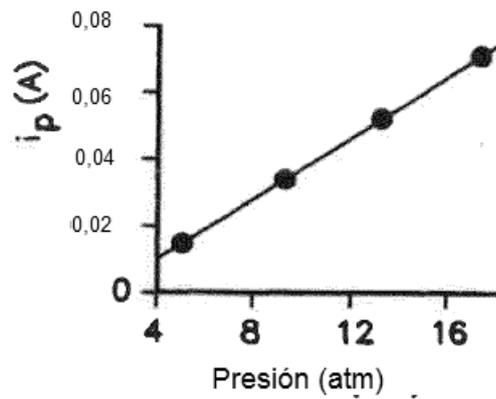


FIG. 3C

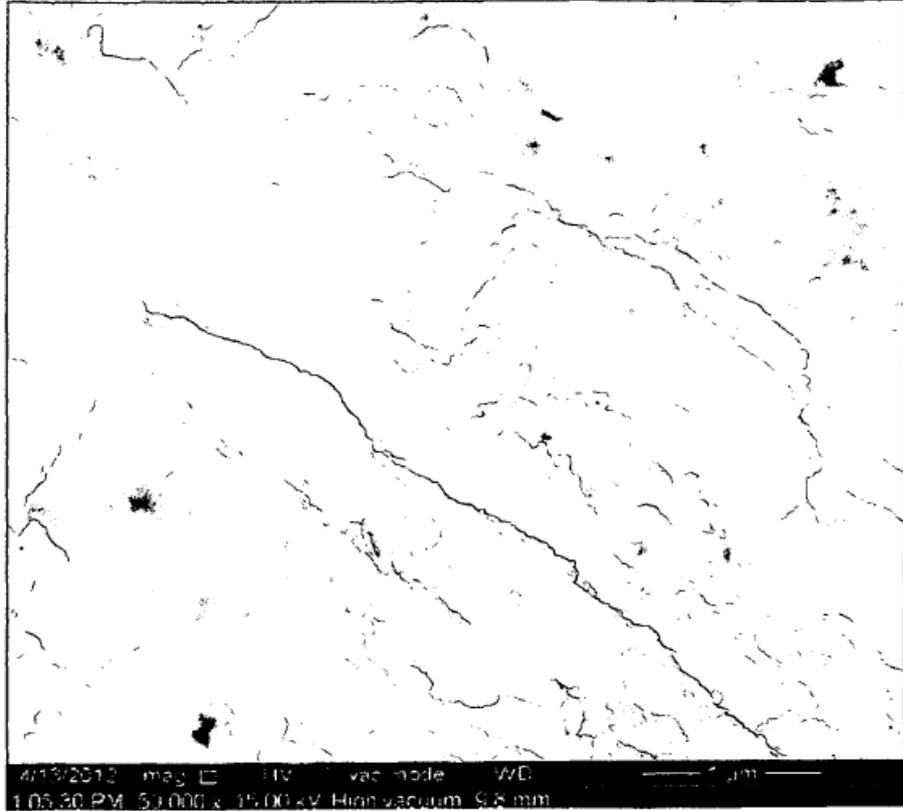


FIG. 4A

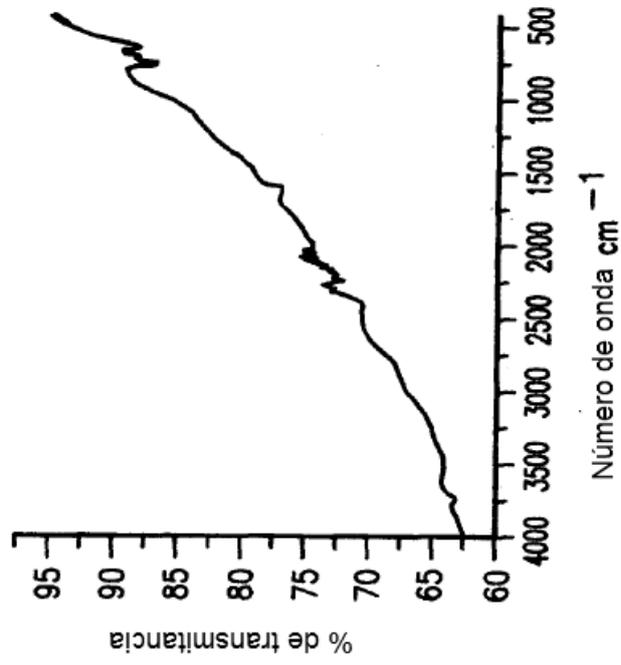


FIG. 4C

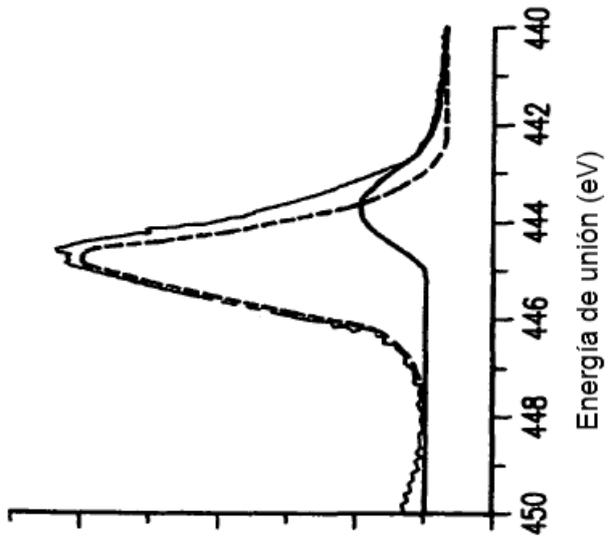


FIG. 4B

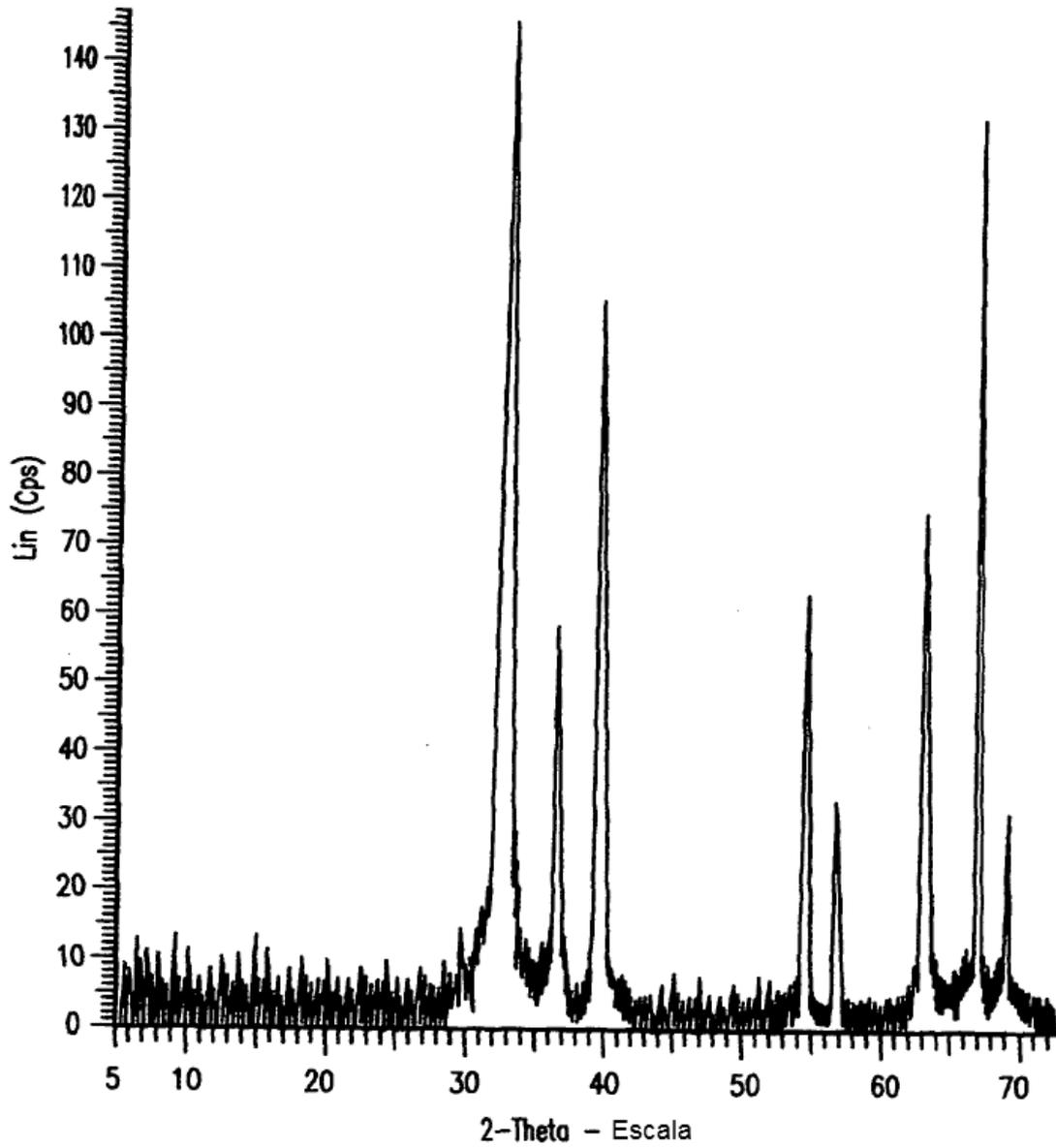
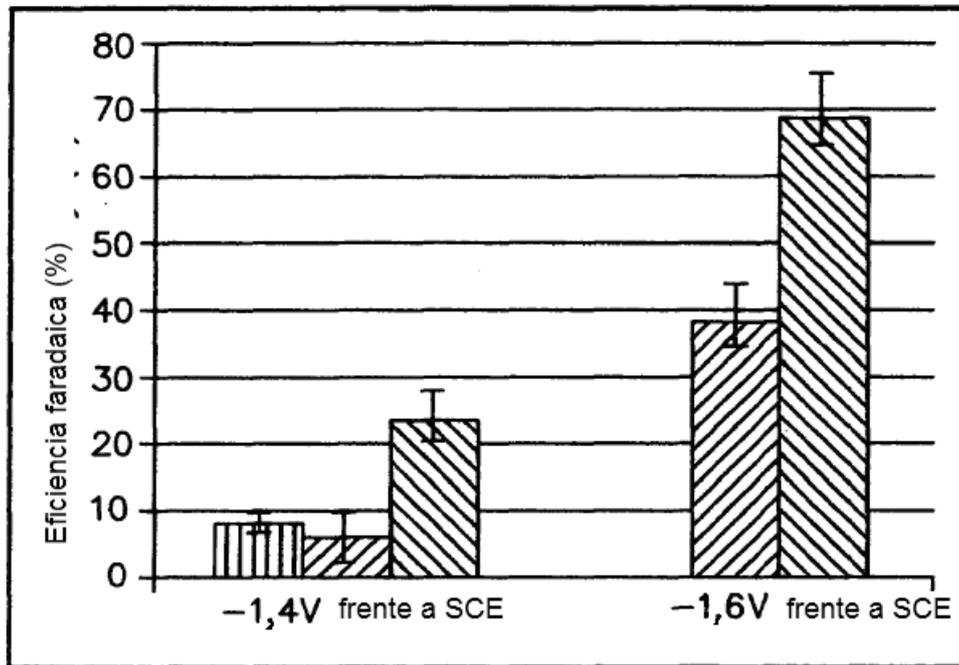


FIG. 4D



Leyenda

-  In nativo
-  In grabado
-  In anodizado

FIG. 5

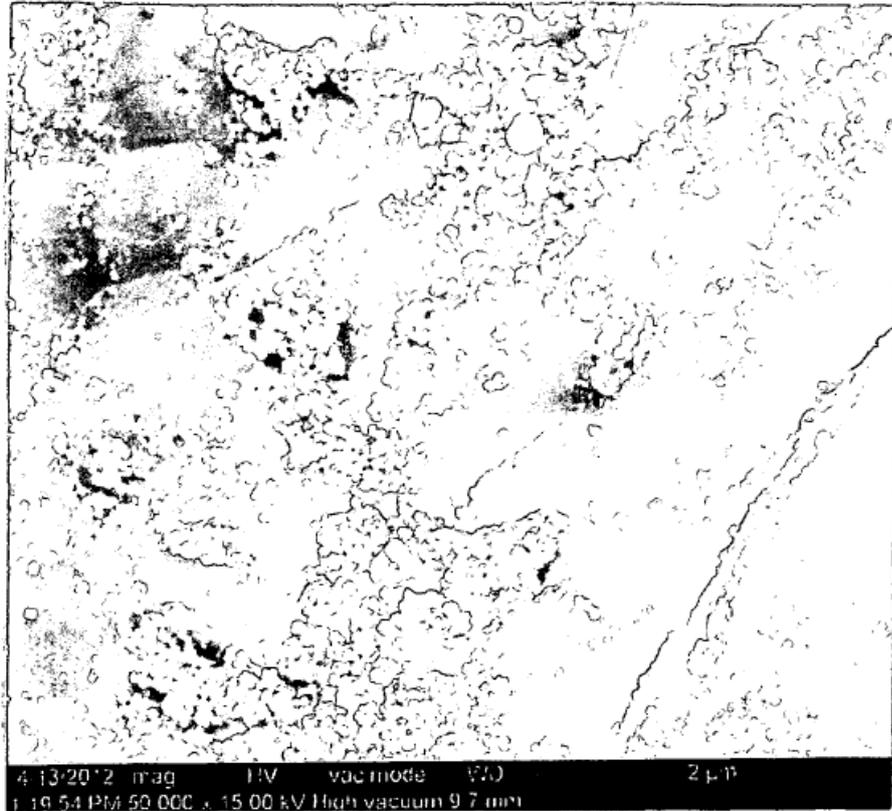


FIG. 6A

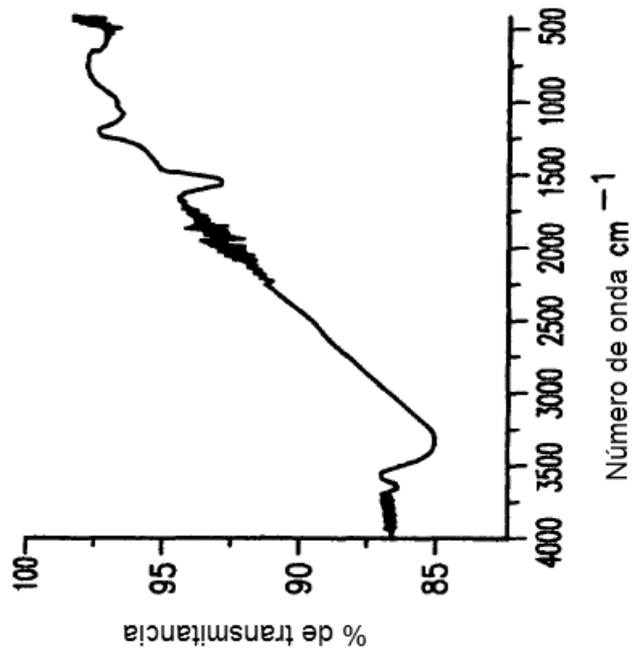


FIG. 6C

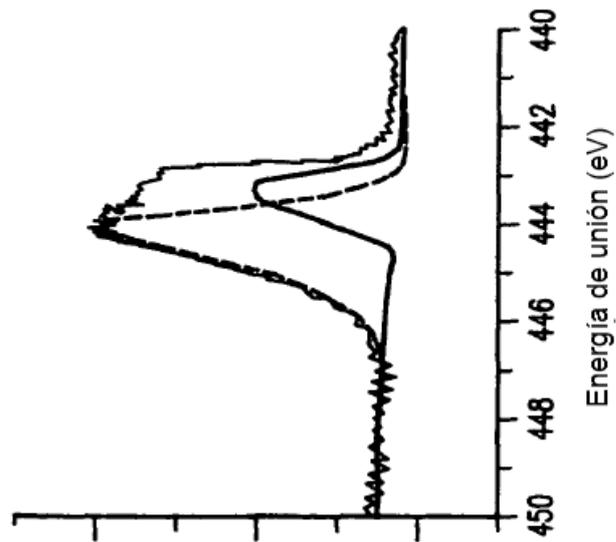
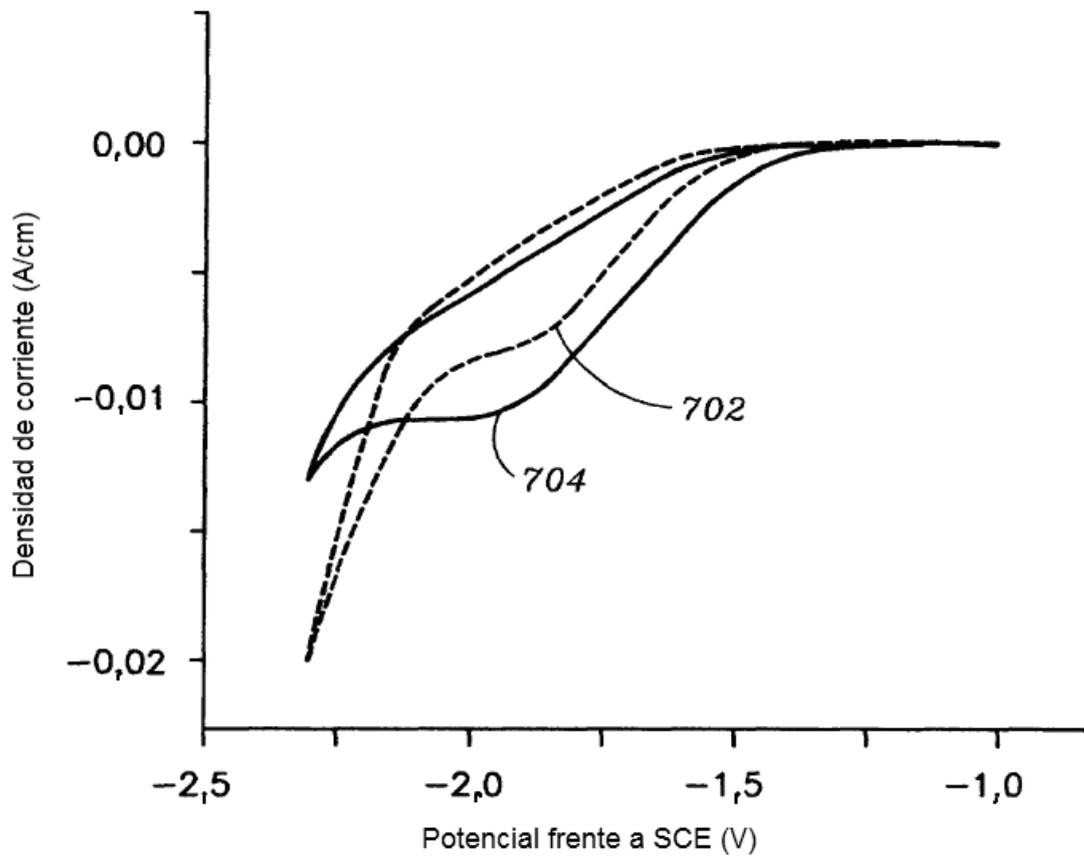


FIG. 6B



Leyenda

- Indio ennegrecido 100 mV/s
- - - Indio grabado 100 mV/s

FIG. 7